

SOLUÇÃO ALTERNATIVA PARA A APLICAÇÃO DO RESÍDUO DE CROMO RESULTANTE DA INDÚSTRIA DE CURTUME

L. P. FURMAN¹, R. M. COSTA, L. BARTMER¹, T. R. SOUZA¹

¹Universidade Federal do Pampa, Departamento de Engenharia Química, Campus Bagé
E-mail para contato: leonardoparanaeq@gmail.com

RESUMO – O armazenamento e tratamento de resíduo de cromo proveniente do curtimento de couro é uma dificuldade encontrada por ambientalistas e profissionais da área. O lodo de cromo gerado no curtume tem características poluentes e de alta periculosidade, por conter cromo III e em condições oxidantes, pode se converter a cromo VI, o qual é considerado tóxico e cancerígeno, quando ingerido. O trabalho tem por objetivo incorporar o resíduo de cromo em material cerâmico, buscando uma aplicação a este resíduo, trazendo vantagens ambientais e diminuindo gastos à indústria de couro. A absorção de água, de modo geral, diminuiu, porém com adição de 1% resíduo à 1050°C, a absorção de água aumentou. A perda de massa ao fogo foi maior para as temperaturas de 750°C e 1050°C comparado com a argila pura. A porosidade aparente diminuiu para maioria dos testes, porém para a adição de resíduo a 1%, ocorreu aumento.

1. INTRODUÇÃO

Segundo pesquisas a Indústria do Couro vem se destacando como umas das opções de investimento altamente lucrativas, que ao longo dos anos veem observando um crescimento contínuo e acelerado (Abreu, 2006).

A indústria de couro atua como uma alavanca para a economia do país, contribuindo com uma porcentagem significativa para a manutenção da balança comercial em torno de 7%, o que garante ao país cerca de U\$ 1,88 bilhões anuais (Beefpoint, 2009).

A indústria de couro apresenta no Brasil em média 800 plantas curtidoras, sendo 2,4 mil indústrias trabalhando no segmento de calçados, roupas, bolsas, carteiras, acessórios em geral, artigos para cozinha, para decoração entre outros. Também possui 120 fábricas voltadas a elaboração e produção de máquinas e equipamentos que abastecem os mercados de mão de obra para as indústrias relacionadas ao couro (Escobar, 2014).

De forma contraditória, o setor passou a gerar um grave problema de ordem ambiental, considerando especificamente a quantidade de resíduos perigosos de sais de cromo, utilizado no curtimento das peles. Esses resíduos são liberados nas aparas das peles, em pó (proveniente da rebaixadeira) e também em lodos (proveniente das ETE, Estação de Tratamento de Efluentes) (Abreu, 2006; Nardino *et al.*, 2015).

O agravante dá-se frente a fatores como o descarte inadequado dos resíduos, escassez de áreas de despejo, elevado custo de manutenção e controle de aterros (análises químicas de enxofre, garantia de impermeabilidade do solo) entre outros (Costa, 2010).

Resíduos contendo cromo enquadram-se em elementos da Classe I da ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, na NBR, Normas Brasileiras, 10004/2004, sendo altamente perigoso, que apresenta riscos à saúde pública, devido a sua “contribuição ou colaboração com o aumento de mortalidade ou incidência de doenças, apresentando efeitos adversos ao meio ambiente, durante seu manuseio ou disposição de forma incorreta” (Abreu, 2006; Peron, 2008).

Especificadamente no meio ambiente, estudos referem que há três tipos de oxidação do elemento sendo estes como: o “cromo 0, cromo III e cromo VI. O cromo III tem ocorrência natural no meio ambiente, enquanto cromo VI e cromo 0 são geralmente produzidos por processos industriais” (Giannetti *et al.*, 2016).

De acordo com Oliveira (2008), o Cromo decorrente da industrialização do couro, se apresenta em sua forma trivalente, cromo III, sendo relativamente não tóxico comparado com o hexavalente que é considerado cancerígeno se ingerido.

Após o tratamento do Efluente contendo sais de cromo, a disposição dos resíduos de cromo pode ter destinos diferentes, que não seja o descarte direto, utilizando indiretamente o mesmo, como por exemplo: empregar as cinzas do cromo proveniente dos incineradores; incorporação do resíduo em aço-inoxidável, ferro-ligas ou cerâmicas (Cetesb, 2015).

O trabalho tem como o objetivo de desenvolver uma aplicação alternativa ao resíduo de cromo proveniente de um curtume, incorporando-o em materiais cerâmicos. Também realizar a caracterização final das cerâmicas em relação a: absorção de água, porosidade aparente, perda de massa ao fogo e tensão de ruptura a flexão;

2. METODOLOGIA

Foram utilizados argila e resíduo de cromo para a fabricação dos blocos cerâmicos. O lodo de cromo é proveniente de um curtume do Rio Grande do Sul. Na Figura 1, é possível observar o resíduo de cromo antes de qualquer procedimento, a argila cinza e a vermelha, respectivamente.

Figura 1 – Resíduo de cromo e argilas



As argilas foram submetidas a um procedimento de secagem por 4 dias com sol intenso para abaixar sua umidade, em seguida peneirada (mesh 9, abertura de 2 mm). Já o resíduo de cromo primeiramente foi secado em estufa por 5 horas em temperatura de 105 °C em seguida foi utilizado moinho de bolas para a diminuição granulométrica.

Antes de iniciar a mistura das matérias primas foi necessária a determinação da umidade da argila. Em seguida procedeu uma mistura homogênea, com incorporação de 1,0%, 0,5% e 0,0% de resíduo de cromo na argila verificando a taxa de água adequada, sendo cerca de 27%. Os corpos de prova foram moldados por extrusora obtendo cerca de 40 corpos de prova, sendo cada exemplares todos identificados manualmente. Observa-se na Figura 2, a extrusão dos corpos de prova e a identificação manual nos mesmos, respectivamente.

Figura 2 – Extrusora e corpos sendo identificados



Os corpos de prova foram secos naturalmente por 5 dias, em seguida levados a estufa por 24 horas a uma temperatura de 110°C. Depois foram então para a mufla com temperaturas de 750 e 1050 °C. Na Figura 3, podem-se observar os corpos de prova pós queima.

Figura 3 – Corpos de prova após a mufla



Para obter uma boa cerâmica é necessário que a mesma se enquadre em vários parâmetros para poder ser utilizado na construção civil. As principais propriedades físicas que são analisadas são: Perda de massa ao fogo (PF); Absorção de água (AA); Porosidade aparente (PA) e resistência de ruptura á flexão (σ).

A perda de massa ao fogo é a relação entre a diminuição da massa do corpo de prova queimado em relação à massa do corpo de prova queimado em estufa de maneira percentual, conforme a Equação 1.

$$PF(\%) = \left(\frac{m_s - m_q}{m_s} \right) * 100 \quad (1)$$

onde PF é a perda de massa ao fogo (%), m_s (g) é a massa do corpo de prova seco na estufa e m_q (g) é a massa de corpo de prova queimado na mufla.

O teste de absorção de água é realizado na cerâmica após a queima, onde é relacionada percentualmente a diminuição de água no corpo de prova saturado e sem excesso superficial de água, conforme a Equação 2.

$$AA(\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right) * 100 \quad (2)$$

onde que AA é a absorção de água (%), m_u (g) é a massa do corpo de prova úmido (g).

A porosidade aparente corresponde a relação entre o volume de poros abertos e seu volume aparente percentualmente, conforme a Equação 3.

$$PA(\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) * 100 \quad (3)$$

onde PA é a porosidade aparente (%), m_i (g) é a massa do corpo de prova imerso em água.

A resistência de ruptura à flexão tem por objetivo avaliar a tensão de ruptura dos corpos de prova retangular quando submetidos a uma carga concentrada no meio do material, conforme a Equação 5.

$$\sigma = \frac{3.P.L}{2.b.h^2} \quad (5)$$

onde que σ é a resistência de ruptura à flexão (N/mm²), P é a carga no momento de ruptura (kgf), L é a distancia entre os apoios (mm), b e h são as dimensões dos corpos de prova na base e na altura respectivamente (mm).

3. RESULTADOS

A partir dos corpos de prova, moldados com porcentagens distintas de resíduo e queimados nas temperaturas de 750 °C e 1050 °C, é possível obter os vários resultados dos testes das propriedades físico-mecânicas, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-mecânicas dos corpos de provas

| Temp. Queima (°C) | % de Resíduo | Absorção de água (%) | Perda de massa ao fogo (%) | Porosidade aparente (%) | Tensão de ruptura a flexão (Mpa) |
|-------------------|--------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 750 | 0 | 16,171 ± 0,146 | 4,028 ± 0,631 | 30,360 ± 0,205 | 1,561 ± 0,389 |
| | 1/2 | 15,447 ± 0,994 | 4,455 ± 0,664 | 29,413 ± 1,393 | 2,647 ± 0,318 |
| | 1 | 15,216 ± 1,268 | 4,226 ± 0,889 | 29,502 ± 1,769 | 2,578 ± 0,284 |
| 1050 | 0 | 15,388 ± 0,195 | 5,344 ± 0,291 | 29,740 ± 0,292 | 3,648 ± 0,425 |
| | 1/2 | 13,467 ± 0,177 | 5,843 ± 0,205 | 26,877 ± 0,288 | 5,458 ± 1,684 |
| | 1 | 15,761 ± 0,516 | 5,823 ± 0,713 | 29,831 ± 0,712 | 6,248 ± 1,355 |

Segundo Oliveira (2008) que realizou os mesmos testes com as mesmas características, a absorção de água diminui tanto comparado com a mesma quantidade de resíduo, quanto comparado com as diferentes proporções de resíduo, confrontando com os resultados obtidos neste trabalho apenas na adição de 1% de resíduo de cromo, onde não apresentou o mesmo resultado.

A perda de massa ao fogo aumentou tanto relacionando com a mesma porcentagem de resíduo, quanto comparando com diferentes quantidades percentual de resíduo, defrontando com os resultados obtidos em relação a mesmas proporções de resíduo quando comparado com Oliveira (2008). Apenas a adição de 1% de resíduo de cromo não apresentou o mesmo resultado, apresentando valores intermediários a argila pura e a adição de 0,5% de resíduo de cromo.

Os resultados de Oliveira (2008) para a porosidade aparente diminuíram tanto comparado com a mesma porcentagem de resíduo, quanto relacionando com proporções diferentes de resíduo, confrontando com os resultados obtidos neste trabalho apenas a adição de 1% de resíduo de cromo não apresentou o mesmo resultado.

A tensão de ruptura a flexão aumentou tanto relacionando com a mesma porcentagem de resíduo, quanto comparando com diferentes quantidades percentual de resíduo no referencial da literatura. Comparando com os resultados obtidos, observa-se o mesmo comportamento em relação as mesmas proporções de resíduo, apenas a adição de 1% de resíduo de cromo na temperatura de 750°C não apresentou o mesmo resultado, apresentando valores intermediários a argila pura e a adição de 0.5% de resíduo de cromo.

4. CONCLUSÃO

Visualmente foi possível observar que com maior quantidade de resíduo de cromo as cerâmicas tiveram menor quantidade de rachaduras. Quanto a absorção de água de modo geral teve uma queda, o esperado comparado com a literatura, porém com adição de 1% a 1050°C a absorção de água aumentou. A Perda de Massa ao Fogo foi maior para as duas temperaturas comparado com a argila pura, o que confere com a literatura.

A Porosidade Aparente diminuiu para todos os pontos, o que era esperado comparado com a literatura, porém para a adição de resíduo a 1% de cromo ocorreu aumento, sendo importante ressaltar o que existiu um desvio padrão alto. Para a Tensão de Ruptura a Flexão pode-se observar aumento significativo, o que era esperado comparado a literatura. A

temperatura de 1050°C fornece tijolos com melhor resistência quando comparados com os tijolos obtidos com temperatura de 750°C.

5. REFERÊNCIAS

- ABREU, Míriam. A. Reciclagem do resíduo do cromo da indústria de curtume como pigmentos cerâmicos. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Tese de doutorado apresentada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, São Paulo – SP, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-16092010-111529/pt-br.php>>. Acesso em: 24 abr. 2016.
- BEEFPOINT, Site da.Couro: cresce venda de produtos com valor agregado. Coluna Giro do Boi, matéria postada por equipe BeefPointem 07/04/2009. Disponível em: <<http://www.beefpoint.com.br/cadeia-produtiva/giro-do-boi/couro-cresce-venda-de-produtos-com-valor-agregado-52867/>>. Acesso em: 13 mai. 2016.
- CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Guia Técnico Ambiental de Curtumes. São Paulo, 2005.
- COSTA, Maria G. C. Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos: processamento e desenvolvimento de cor. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de Aveiro. 2009.Disponível em: <<http://ria.ua.pt/bitstream/10773/2321/1/2010000235.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2016.
- GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V.B.; BONILLA S.H.; VENDRAMETO O. Nosso Cromo de cada dia: benefícios e riscos. Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade PaulistaR. Dr. Bacelar, 1212, CEP 04026-002, São Paulo, Brasil.
- NARDINO, D. A.; PAIVA, V. B.; NUNES, F.; SGORLON, J. G.; GOMES M. C. S.; MENEZES M. L. Reutilização de resíduos de Curtume na fabricação de blocos de concreto para a pavimentação: avaliação das características do resíduo. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (CBEQIC) de 19 A 22 de julho de 2015. UNICAMP – Campinas, São Paulo – SP. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeqic2015/418-34036-261579.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2016
- OLIVEIRA, Lisandra T. Incorporação de Resíduos de Curtume em Artefatos Cerâmicos - Uma alternativa para Redução de Passivo Ambiental. Obtenção de mestrado na área de Saneamento Ambiental e recursos Hídricos pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul 2008.
- PERON, Aurea Beatriz. Encapsulamento do cromo proveniente do lodo de Curtume, em matrizes de cimento, visando a Resistência mecânica à compressão e os limites de Lixiviação e solubilização. Dissertação de mestrado, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008. Disponível em: <http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/88489/peron_ab_me_bauru.pdf?sequence=1> Acesso em: 27 mai. 2016